

Analisis Fasa Nano Partikel LiCoO₂ Sebagai Bahan Katoda Baterai Mampu Isi Ulang Menggunakan X-Ray Diffractometer
(Elman Panjaitan)

Akreditasi LIPI Nomor : 395/D/2012
Tanggal 24 April 2012

ANALISIS FASA NANO PARTIKEL LiCoO₂ SEBAGAI BAHAN KATODA BATERAI MAMPU ISI ULANG MENGGUNAKAN X-RAY DIFFRACTOMETER

Elman Panjaitan^{1,2}, Sudaryanto¹, Yosef Sarwanto¹ dan Bambang Soegijono²

¹Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

²Program S3, Program Studi Ilmu Bahan-Bahan, FMIPA - UI
Kampus Baru UI, Depok 16424
e-mail : elmanp@batan.go.id

Diterima: 26 Juli 2012

Diperbaiki: 7 Desember 2012

Disetujui: 13 Februari 2013

ABSTRAK

ANALISIS FASA NANO PARTIKEL LiCoO₂ SEBAGAI BAHAN KATODA BATERAI MAMPU ISI ULANG MENGGUNAKAN X-RAY DIFFRACTOMETER. Telah dilakukan penelitian analisis fasa nano partikel LiCoO₂ sebagai bakal bahan katoda dari baterai berbasis ion lithium yang mampu diisi ulang menggunakan X-Ray Diffractometer. Nano partikel LiCoO₂ dibentuk menggunakan teknik *planetary milling* yang diikuti sonikasi, hasil pembentukan nano partikel LiCoO₂ dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Transmission Electron Microscope* (TEM), fasa nano partikel LiCoO₂ dianalisis menggunakan XRD. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nano partikel LiCoO₂ yang terbentuk berukuran 20 nm hingga 40 nm dan fasa nano partikel LiCoO₂ adalah *rhombohedral*, R-3m, dengan $a = b = 2,82 \text{ \AA}$ dan $c = 14,08 \text{ \AA}$, dimana LiCo membentuk simetri oktahedral, 3-3m dan CO₂ membentuk simetri tetrahedral, 63m.

Kata kunci: LiCoO₂, Nano partikel LiCoO₂, Katoda, Baterai lithium

ABSTRACT

PHASE ANALYSIS OF PARTICLES NANO LiCoO₂ AS CATHODE MATERIALS OF RECHARGEABLE BATTERY USING X-RAY DIFFRACTOMETER. Research of the analysis of particle nano LiCoO₂ phase as cathode material of lithium ion based batteries rechargeable using XRD has been done. Particle Nano LiCoO₂ are synthesized using planetary milling technique followed by sonication. The morphology of particle nano LiCoO₂ are characterized by using *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Tranf Electron Microscope* (TEM), the phase of particle nano LiCoO₂ have been analyzed using XRD. The results show that the size of the particle nano LiCoO₂ isare 20-40 nm, the phase of n-particles LiCoO₂ is rhombohedral, R-3m, with $a = b = 2.82 \text{ \AA}$ and $c = 14.08 \text{ \AA}$, where LiCo formed octahedral symmetry, 3-3m, and CO₂ to formed tetrahedral symmetry, 63m.

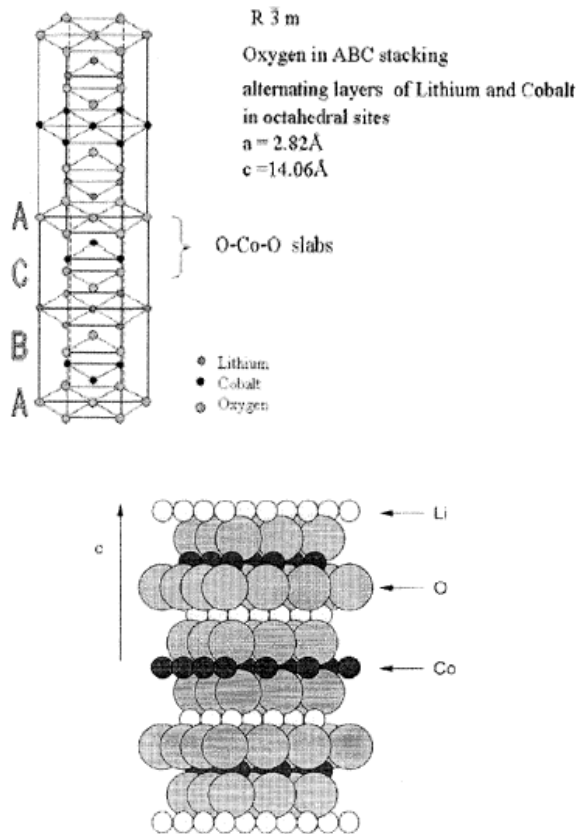
Keywords: LiCoO₂, particle nano LiCoO₂, Chatode, Lithium batteries

PENDAHULUAN

Lithium cobalt oxida, LiCoO₂, banyak digunakan sebagai elektroda positif pada baterai ion lithium mampu isi ulang. LiCoO₂ sebagai katoda mempunyai tegangan operasional 3,5 Volt hingga 4,2 Volt terhadap elektroda lithium dan mempunyai kapasitas spesifik yang besar berkisar 140 mAh/g [1]. Telah dilaporkan bahwa selama siklus pengisian dan pemakaian, ion-ion lithium terekstraksi dan terinterkalasi dari dan ke LiCoO₂, proses ini berlangsung non-stoikometrik dan terbentuk Li_{1-x}CoO₂ [2-6] dan kapasitas sesifik dibataskan oleh

stabilitas struktur kristal dengan ekstraksi dan interkalasi ion Li.

Stoikiometri LiCoO₂ berstruktur kisi kristal rhombohedral bersimetri R-3m, sel satuan dapat diindeks sebagai heksagonal atau rhombohedral. Ilustrasi berikut, Gambar 1, menggambarkan sel satuan hexagonal. Dalam bidang (111) ion-ion Li⁺ dan Co³⁺ menempati struktur tumpukan garam dan tumpukan oksigen menempati keteraturan ABCABC pada struktur sepanjang sumbu c, bila tempat kation-kation (Li dan Co) yang berbentuk



Gambar 1. Struktur kristal LiCoO_2 [1].

oktahedral diabaikan, maka oksigen membentuk deretan struktur kubik. Interkoneksi posisi-posisi ion Li yang menempati tepian oktahedral LiO_6 diantara CoO_2 menyediakan jalan difusi Li dalam ruang dua dimensi, fungsi inilah yang menyebabkan terjadinya konduktivitas lithium. Ketika bagian tepi oktahedral dari CoO_6 berinteraksi langsung dengan Co-Co, maka susunan demikian dapat meningkatkan konduktivitas elektronik bahan dan kekuatannya dipengaruhi oleh konfigurasi elektronik dari ion-ion Co^{3+} .

Dalam penelitian ini dilakukan studi fasa nano partikel LiCoO_2 hasil penggerusan menggunakan *planetary milling*, yang bertujuan untuk mendapatkan karakteristik fasa nano partikel LiCoO_2 sebagai bahan bakal elektroda baterai berbasis ion lithium yang mampu isi ulang.

METODE PERCOBAAN

Bahan dasar LiCoO_2 diperoleh dari pabrikan Aldrich Co. Ltd. Serbuk LiCoO_2 digerus menggunakan teknik *planetary milling* pada frekuensi 1.000 Hz selama 10 jam. Hasil penggerusan tersebut selanjutnya disonikasi menggunakan *instrument ultrasonic* pada frekuensi 20 kHz, Amplitudo 40, selama 3 jam dalam media Etanol, sehingga terbentuk nano partikel LiCoO_2 . Pengujian hasil pembentukan nano partikel LiCoO_2 dilakukan dengan mengkarakterisasi *mikrograph* dan

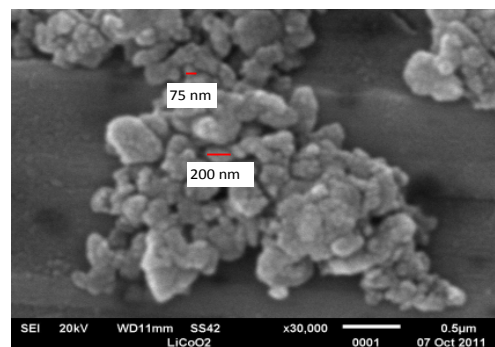
nanograph nano partikel LiCoO_2 menggunakan metode *Scanning Electron Microscope (SEM)* dan *Transmission Electron Microscope (TEM)*, sedangkan analisis fasa menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)*. Metode *refinement* dalam analisis pola difraksi sinar-X digunakan software GSAS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

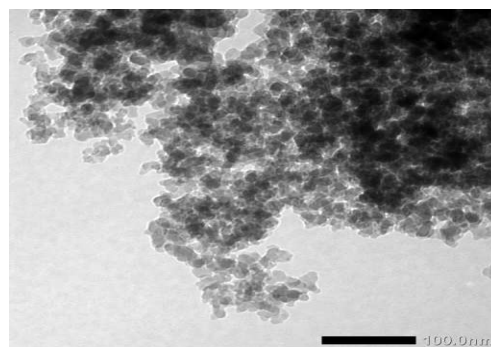
Perlakuan *milling* menggunakan *planetary milling* pada frekuensi 1000 Hz selama 10 jam, menyebabkan butiran LiCoO_2 yang beraglomerasi terurai menjadi butiran-butiran kecil. Proses sonikasi pada media etanol, volume LiCoO_2 : etanol = 1 : 7, pada frekuensi 20 kHz dengan amplitude 40 selama 3 jam, mengakibatkan butiran-butiran kecil pecah menjadi butiran yang lebih halus. Penghalusan butiran LiCoO_2 tersebut ditunjukkan pada morfologi partikel LiCoO_2 hasil pengamatan menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)*, Gambar 2.

Morfologi partikel LiCoO_2 menunjukkan partikel-partikel yang beraglomerasi, berbentuk ekuaksial dengan ukuran aglomerasi partikel bervariasi pada rentang 75 nm sampai dengan 200 nm. Aglomerasi partikel LiCoO_2 ini dimungkinkan karena kecenderungan antar partikel untuk berikatan dan membentuk partikel yang lebih besar.

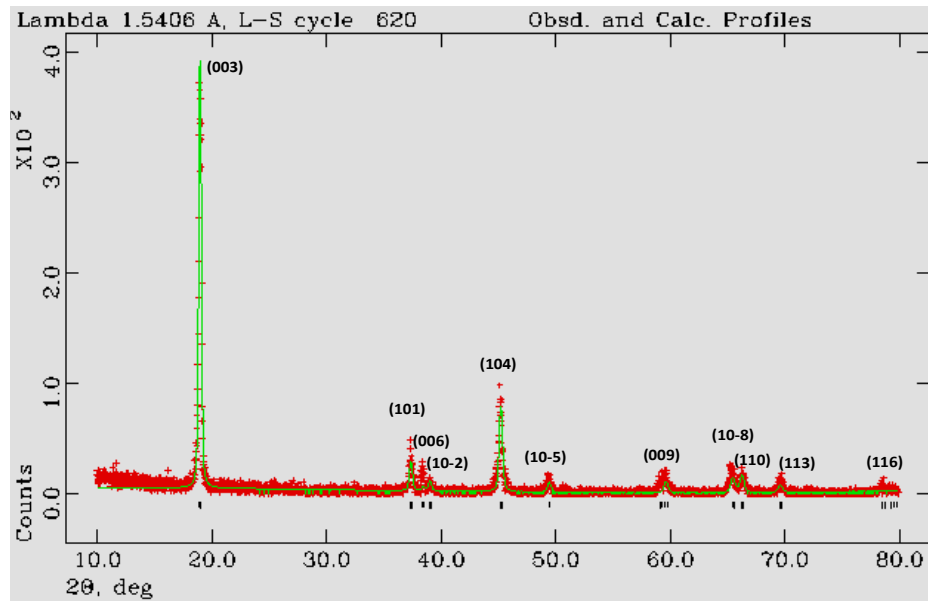
Pengamatan lebih lanjut menggunakan *Transmission Electron Microscope (TEM)*, Gambar 3, menunjukkan morfologi partikel LiCoO_2 yang lebih lengkap, yaitu ukuran partikel LiCoO_2 berada pada



Gambar 2. Mikrograph nano partikel LiCoO_2 hasil pengamatan SEM



Gambar 3. Nano partikel LiCoO_2 hasil pengamatan TEM



Gambar 4. Pola difraksi nano partikel LiCoO_2 hasil pengamatan XRD yang direfine menggunakan GSAS

rentang 20 nm hingga 40 nm. Morphologi partikel LiCoO_2 hasil pengamatan menunjukkan bahwa, butiran partikel LiCoO_2 berdimensi nano partikel, karenanya partikel LiCoO_2 hasil proses *milling* 10 jam pada frekuensi 1.000 Hz, diikuti sonikasi pada frekuensi 20 kHz, *amplitude* 40 selama 3 jam, dapat dikategorikan sebagai nano partikel LiCoO_2 . Gambar 3, menunjukkan bentuk n-partikel LiCoO_2 adalah ekuaksial.

Pengamatan pola XRD pada n-partikel LiCoO_2 menunjukkan bahwa, nano partikel LiCoO_2 berstruktur kristal *rhombohedral* dengan simetri grup ruang R-3m, Gambar 4. Analisis menggunakan metode *Rietveld* pada *software* GSAS pada $\chi^2 = 1,375$; $R_p = 0,3474$ dan $R_{wp} = 0,6338$, menunjukkan nano partikel LiCoO_2 ber-fasa tunggal dengan parameter kisi $a = b = 2,821324 \text{ \AA}$, $c = 14,044625 \text{ \AA}$, hasil ini tidak berbeda jauh dengan parameter kisi LiCoO_2 , yaitu $a = b = 2,82 \text{ \AA}$ dan $c = 14,08 \text{ \AA}$ [3-5,8], karenanya pembentukan n-partikel LiCoO_2 menggunakan teknik *planetary milling* yang diikuti teknik sonikasi tidak menimbulkan perubahan struktur kristal LiCoO_2 .

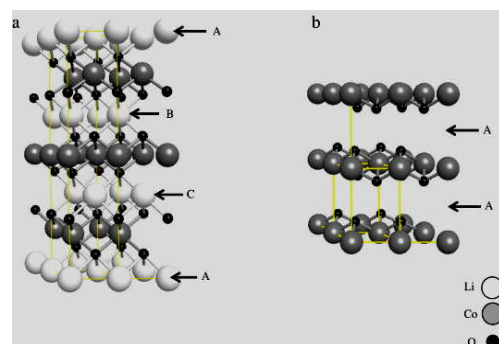
Hasil *refinement* menggunakan metode *Rietveld* tersebut pada Tabel 1, memprediksikan posisi atom Li, Co dan O pada n-partikel LiCoO_2 sebagai berikut : 6 % ion *Cobalt*, Co(1), menyisip pada posisi susunan ion lithium yang membentuk tumpukan bersimetri oktahedral

Tabel 1. Parameter kristalografi n-partikel LiCoO_2 (hasil analisis *software* GSAS $\chi^2 = 1,375$; $R_p = 0,3474$ dan $R_{wp} = 0,6338$: R-3m; $a = b = 2,821324 \text{ \AA}$, $c = 14,044625 \text{ \AA}$).

At. name	Mult. Symm.	Fraction	X	Y	Z
Li(1)	3-3M (100)	0,9400	0,0000	0,0000	0,0000
Li(2)	3-3M (100)	0,0400	0,0000	0,0000	0,5000
Co(1)	3-3M (100)	0,0600	0,0000	0,0000	0,0000
Co(2)	3-3M (100)	0,9600	0,0000	0,0000	0,5000
Co(3)	6 3M (100)	0,0122	0,0000	0,0000	0,3750
Co(4)	6 3M (100)	0,1306	0,0000	0,0000	0,1196
O	6 3M (100)	1,0000	0,0000	0,0000	0,2353

(3-3m), Li(1). Sebaliknya ion lithium, Li(2), menyisip pada susunan ion *Cobalt* yang membentuk tumpukan oktahedral dengan grup ruang 3-3m, Co(2). Sedangkan ion *Cobalt* lainnya, Co(3) dan Co(4), bersama-sama dengan ion oksigen, O, membentuk simetri tumpukan heksagonal dengan grup ruang 63m.

Simetri heksagonal yang dibentuk O-Co-O bersesuaian dengan hasil penelitian terdahulu [4], akan tetapi simetri yang dibentuk antara ion oksigen dengan ion *Cobalt* pada LiCoO_2 relatif tidak stabil [1,3,8-10], ketidak stabilan simetri O-Co-O dimungkinkan karena CoO_2 membentuk *slab* diantara LiCo, *slab* CoO_2 tersebut memfasilitasi untuk terjadinya proses interkalasi dan de-interkalasi Li. Transformasi perubahan simetri didukung oleh hasil penelitian yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya [1,9], yang menyatakan bahwa O-Co-O yang berstruktur O_3 dapat bertransformasi ke struktur O_1 yaitu, ketika ion Li terekstraksi maka O-Co-O berstruktur O_1 , dan ketika ion Li kembali menyisip struktur heksagonal kembali ke struktur O_3 , keteraturan struktur O_3 dan O_1 diilustrasikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Ilustrasi struktur kristal dari (a). $\text{O}_3\text{-LiCoO}_2$ (tumpukan ABC dari lapisan Li), dan (b). Struktur $\text{O}_1\text{-CoO}_2$ (terdapat kekosongan pada tumpukan AAA) [10].

KESIMPULAN

Penggerusan serbuk LiCoO_2 menggunakan teknik *planetary milling* selama 10 jam pada frekuensi 1.000 Hz yang diikuti sonikasi selama 4 jam pada amplitudo 40 dengan frekuensi 20 kHz, menghasilkan nano partikel LiCoO_2 berukuran 20 nm hingga 40 nm. Nano partikel yang terbentuk memiliki fasa rombohedral, R-3m, dimana Li-Co membentuk simetri oktahedral, 3-3m, sedangkan O-Co-O membentuk simetri tetrahedral, 6-3m.

DAFTAR ACUAN

- [1]. H. GABRISCH, R. YAZAMI, B. FULTZ, *Electrochemical and Solid State Letters*, **5** (6) (2002) A111-A114
- [2]. C. WOLVERTON, ALEX ZUNGER, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (5) (1998)
- [3]. HEIKE GABRISCH, RACHID YAZAMI, BRENT FULTZ, *Journal of The Electrochemical Society*, **151** (6) (2004) A891-A897
- [4]. HAIFENG WANG, et.al., *Journal of the Electrochemical Society*, **146** (2) (1999) 473-480
- [5]. SUN HEE CHOI, JOOSUN KIM, YOUNG SOO YOON, *Journal of Power Sources*, **135** (2004) 286-290
- [6]. R. J. GUMMOW, et.al, *Mat.Res.Bull.*, **28** (1993) 1177-1184
- [7]. E. PANJAITAN, A. MANAF, B. SUGJIONO, E. KARTINI, *Procedia Chemistry*, **4** (2012) 60-64
- [8]. CHIUNG-NAN LI, Microstructural Stability of Nanocrystalline LiCoO_2 Cathode in Lithium Thin-Film Batteries, *Disertation, University of California*, (2008)
- [9]. H. GABRISCH, R. YAZAMI, B. FULTZ, *Journal of Power Sources*, **119-121** (2003) 674-679
- [10]. ANTON VAN DER VEN, MEHMET KAYDINOL, GEORGE CEDER, *J. ElectroChem. Soc.*, (1998)